

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295052

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C08F292/00

C08F 4/32

C08F291/00

(21)Application number : 04-104917

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.1992

(72)Inventor : TSUBOKAWA NORIO

OSHIBE YOSHIHIRO

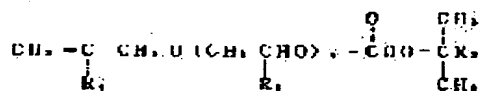
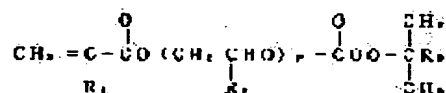
OMURA HIROSHI

## (54) PRODUCTION OF GRAFTED VINYL POLYMER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve graft efficiency, to facilitate control of polymerization reaction and to reduce the limitation of a polymerizable vinyl monomer by grafting a vinyl monomer on the surface of inorganic fine particles by a specific method.

**CONSTITUTION:** First, a peroxy group or an azo group introduced to the surface of inorganic fine particles such as silica is used as a polymerization initiator and a peroxy carbonate group-containing monomer of formula I or formula II (each of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is H or methyl; R<sub>3</sub> is a 1-5C alkyl; R<sub>4</sub> is H or a 1-4C alkyl; (p) is 1 or 2; (q) is 0-3) (preferably t-butyl peroxyallyl carbonate) is radically polymerized with a copolymerizable vinyl monomer at ≤90° C to graft the vinyl polymer containing peroxy carbonate group at the side chain onto the surface of the inorganic fine particles. Then, a vinyl monomer is radically polymerized at a temperature >90° C by using the peroxy carbonate group of the graft chain on the surface of the inorganic fine particles as a polymerization initiator to give the objective polymer.



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

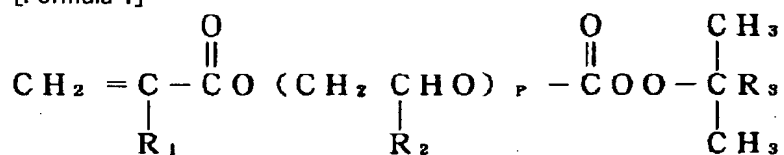
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

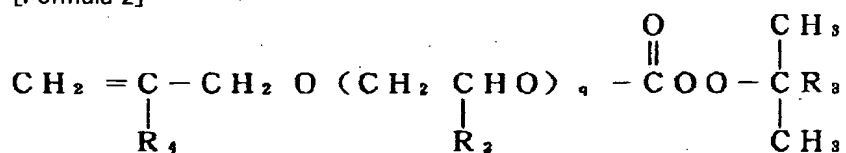
[Claim 1] The peroxy group or azo introduced into the front face of a non-subtlety particle is made into a polymerization initiator. The radical polymerization of the vinyl monomer which has the peroxy carbonate radical shown by the following-izing 1 or \*\* 2, and the vinyl monomer which has copolymeric to this vinyl monomer is carried out at the temperature of 90 degrees C or less. The graft polymerization of the vinyl polymer which has a peroxy carbonate radical in a side chain is carried out to the front face of said non-subtlety particle. The manufacture approach of the graft-ized vinyl polymer characterized by carrying out the radical polymerization of the vinyl monomer made into the object by making into a polymerization initiator the peroxy carbonate radical contained to the graft chain of the non-subtlety particle front face concerned at the temperature exceeding 90 more degrees C.

[Formula 1]



The inside of a formula, R1, and R2 A hydrogen atom or a methyl group, and R3 The alkyl group of carbon numbers 1-5 is shown. p is 1 or 2.

[Formula 2]



The inside of a formula, and R2 A hydrogen atom or a methyl group, and R3 The alkyl group of carbon numbers 1-5 and R4 show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4. q is 0, 1, or 2.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the graft-ized vinyl polymer which can carry out [ graft ]-izing of the various vinyl polymer to the front face efficiently about the refining material of polymeric materials, composite with polymeric materials, and the non-subtlety particle further used as magnetic grant material, a magnetic fluid, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] When using various inorganic particles as magnetic grant material, or when using as the refining material of polymeric materials, and composite with polymeric materials, it is called for that a non-subtlety particle distributes to homogeneity more an organic solvent, various kinds of organic materials, and in [ various ] polymeric materials. In order to raise this dispersibility, it is necessary to make small bonding strength committed between non-subtlety particles, or to improve compatibility with a dispersion medium.

[0003] It is an approach with effective in a non-subtlety particle front face as this means carrying out the graft of the polymer chain with sufficient compatibility to a dispersion medium. For example, a peroxy group or azo is introduced into the front face of a non-subtlety particle, and carrying out the graft polymerization of the vinyl polymer using this radical polymerization initiation radical is known as indicated by a polymer journal, the 22nd volume, and 827 pages (1990).

[0004] Moreover, so that it may be indicated by the collection of the Society of Polymer Science, Japan drafts, the 40th volume, and 1686 pages (1991) They are a COOK radical and CO+ClO<sub>4</sub> to a pendant. - The graft of the polymer with a radical is carried out to the non-subtlety particle front face. Furthermore, it carries out anionic polymerization by making this graft chain into a footing, using a COOK radical as a polymerization initiation radical, or it is CO+ClO<sub>4</sub>. - By carrying out cationic polymerization by making a radical into a polymerization initiation radical Making the amount of grafts of the polymer to a non-subtlety particle front face increase, and raising the dispersibility of a non-subtlety particle is examined.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was called for that the amount of grafts of a polymer may be insufficient for the former approach, it may be unable to discover sufficient dispersibility, and raises the graft efficiency of vinyl polymer further by the target application.

[0006] Moreover, while the latter approach is useful as an approach to which the amount of grafts of a polymer is made to increase, in order to base it on a cationic polymerization method or an anionic polymerization method, it had the problem that adjustment of reaction conditions, such as pH, concentration, and temperature, is complicated, control of a reaction was complicated or the monomer in which a polymerization is possible received constraint.

[0007] While this invention is made paying attention to the problem of these former and the object can raise the graft efficiency of the vinyl polymer to a non-subtlety particle, control of a polymerization reaction is easy and offering the manufacture approach of little graft-ized vinyl polymer has constraint of the vinyl monomer used for a polymerization reaction.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, by the manufacture approach of the graft-ized vinyl polymer of this invention The peroxy group or azo introduced into the front face of a non-subtlety particle is made into a polymerization initiator. The radical polymerization of the vinyl monomer which has the peroxy carbonate radical shown by the above-izing 1 or \*\* 2, and the vinyl monomer which has copolymeric to this vinyl monomer is carried out at the temperature of 90 degrees C or less. The graft polymerization of the vinyl polymer which has a peroxy carbonate radical in a side chain is carried out to the front face of said non-subtlety particle. It is characterized by carrying out the radical polymerization of the vinyl monomer made into the object by making into a polymerization initiator the peroxy carbonate radical contained to the graft chain of the non-subtlety particle front face concerned at the temperature exceeding 90 more degrees C.

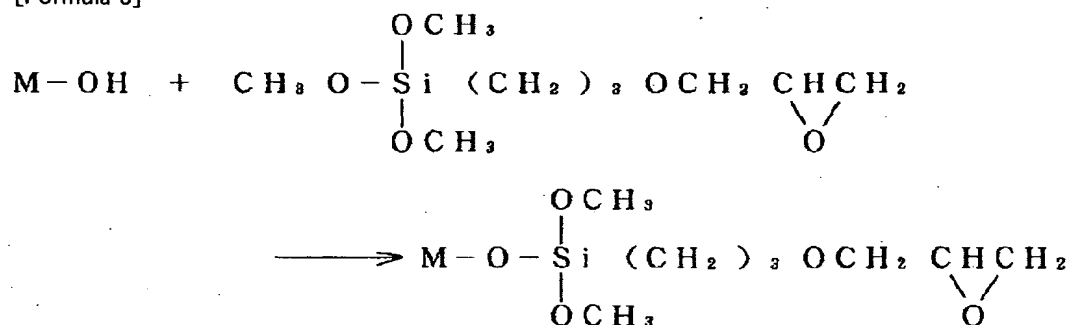
[0009] Next, each requirement for a configuration of this invention is explained to a detail. First, the non-subtlety particle used by this invention is explained. This non-subtlety particle is not limited especially as long as it has the reactant radical which can introduce into that front face the peroxy group or azo which is a polymerization initiation radical. For example, a silica, titanium oxide, ferrites, carbon black, etc. are applicable. Moreover, there is also no constraint of the particle diameter and it considers as an object broadly from a several nm ultrafine particle to the thing of several 100-micrometer order which has comparatively large particle diameter.

[0010] Next, how to carry out the graft copolymerization of the peroxy group content vinyl polymer to this non-

subtlety particle front face is explained. About installation of the peroxy group to a non-subtlety particle front face, or azo, it is carried out according to a well-known approach. For example, azo can be introduced into front faces, such as a silica, titanium oxide, and a ferrite, by the polymer journal, the 22nd volume, and the approach indicated by 827 pages (1990). That is, the OH radical which exists in a non-subtlety particle front face is made into a reacting point, and it is introduced according to the reaction formula shown in following \*\* 3 and \*\* 4.

[0011]

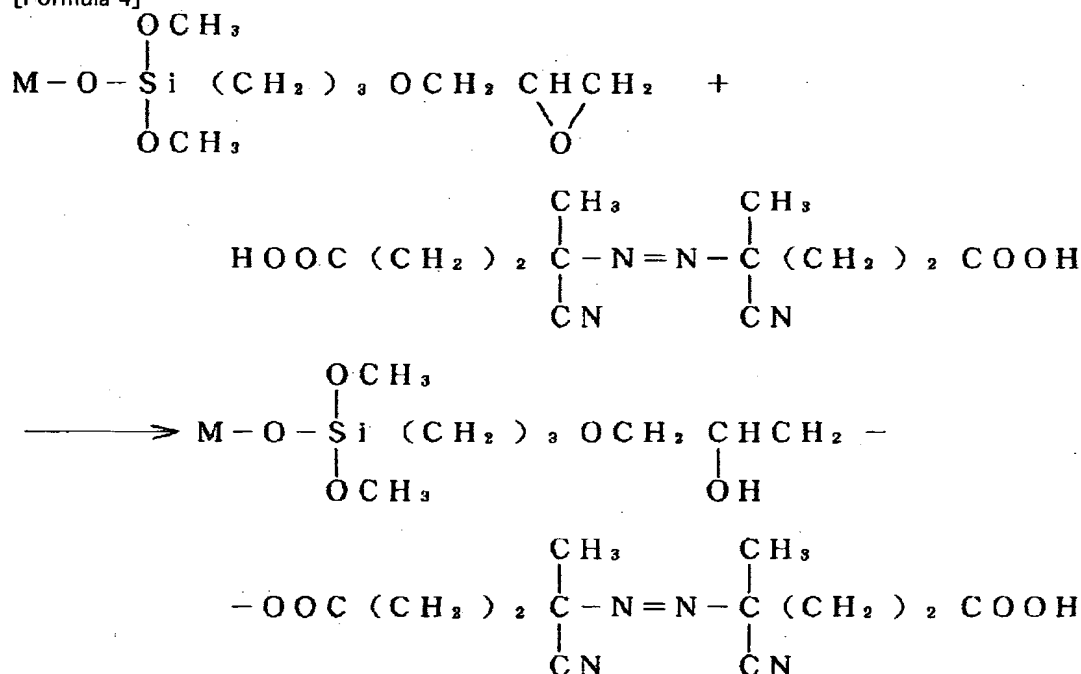
[Formula 3]



[0012] However, M expresses a non-subtlety particle.

[0013]

[Formula 4]



[0014] Next, the manufacture approach of the graft-ized vinyl polymer by the graft-ized reaction of the peroxy group content vinyl polymer to a non-subtlety particle front face is explained. The radical of the compound which graft-ized vinyl polymer constitutes target vinyl polymer from under the conditions which make the peroxy group concerned or azo the source of polymerization initiation under existence of the non-subtlety particle which was prepared by the above approaches, and which has a peroxy group or azo on a front face, and is shown by \*\* 1 or 2, and a this and the vinyl monomer which has copolymeric is compounded by the polymerization reaction. The blending ratio of coal of the compound of \*\* 1 and 2 has the desirable 1 - 100 weight section to the copolymeric vinyl monomer 100 weight section. In under 1 weight section, in the graft-ized reaction of vinyl polymer performed on a next step story, since improvement in graft efficiency cannot call it fitness, it is not desirable. Even if it exceeds the 100 weight sections, the graft efficiency of vinyl polymer of the improvement more than constant value is [ a problem on which it does not see but a manufacturing cost rises ] and is not desirable.

[0015] What the 10-hour half-life temperature searched for by the pyrolysis in the cumene of 0.02 mol/l concentration has in 100-105 degrees C as a vinyl monomer shown by the above-izing 1 or \*\* 2, and has activation energy in the range of 32-35kcal/mol is suitable. In order to control the pyrolysis of the peroxy carbonate radical introduced into vinyl polymer, it is required at the temperature of 90 degrees C or less to carry out a polymerization. When the polymerization temperature of polymerization time amount is 80-90 degrees C, in order that considering as less than 15 hours may control the pyrolysis of a peroxy carbonate radical, in the case of less than 12 hours and less than 80 degrees C, it is desirable because of profitability.

[0016] As a polymerization method used for this invention, a well-known solution polymerization method, a bulk-polymerization method, etc. are adopted conventionally. It is desirable to carry out a polymerization in the vinyl

monomer which dissolves the inside of the good solvent of the peroxy group content vinyl polymer graft-ized especially or the vinyl polymer concerned.

[0017] As a vinyl monomer which has the peroxy carbonate radical shown by \*\* 1 in this invention t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexyl peroxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexyl peroxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-hexyl PERUOKISHIAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-hexyl peroxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, etc. are raised.

[0018] Moreover, as a vinyl monomer which has the peroxy carbonate radical shown by \*\* 2, t-butylperoxy allyl carbonate, t-amyl peroxy allyl carbonate, t-hexyl peroxy allyl carbonate, t-butylperoxy metalllyl carbonate, t-amyl peroxy metalllyl carbonate, t-hexyl peroxy metalllyl carbonate, etc. are raised.

[0019] t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-butylperoxy allyl carbonate, and t-butylperoxy metalllyl carbonate are suitably used among the vinyl monomers shown by the above-izing 1 or \*\* 2.

[0020] The copolymeric vinyl monomer used by this invention is suitably chosen according to the application for which a graft-ized non-subtlety particle is used that there should just be the compound of the above-izing 1 or \*\* 2 and copolymeric. That is, it is broadly chosen from the hydrophilic vinyl monomer which forms a water-soluble polymer to the hydrophobic vinyl monomer which forms a hydrophobic polymer.

[0021] For example, as the vinyl monomer of \*\* 1, and a vinyl monomer which has copolymeric, it is named a methyl acrylate generically below methyl-acrylate and/or methyl-methacrylate [ (meta). Like the following, ], an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta)-n-propyl, Acrylic-acid isopropyl, metaglycidyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-t-butyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid octyl, acrylic-acid (meta) lauryl, acrylic-acid (meta) stearyl, (Meta) Acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid (meta) benzyl, (Meta) Acrylic ester, such as acrylic-acid-N and N-dimethylaminoethyl (meta), (Meta) Acrylic-acid hydroxyl ethyl ester, acrylic-acid (meta) hydroxy propyl ester, (Meta) Hydroxy ester of an acrylic acid like acrylic-acid-3-Krol-2-hydroxy propyl ester (meta), (Meta) Acrylic-acid triethylene glycol ester, the ester of the polyethylene glycol of an acrylic acid and polypropylene glycol like acrylic-acid (meta) dipropylene glycol ester (meta), (Meta) Aromatic series vinyl mold monomers, such as styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene, Acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide, (Meta) Amide group content vinyl system monomers, such as N and N-dimethyl (meta) acrylamide, N-(meta) acryloyl morpholine, and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, an acrylic acid (meta), an itaconic acid, etc. are raised. These vinyl monomers may be used independently and may use two or more sorts together as a copolymerization component.

[0022] Moreover, as the vinyl monomer of \*\* 2, and a vinyl monomer which has copolymeric, a disconjugation mold vinyl monomer like carboxylic-acid vinyl ester, such as formic-acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, and stearin acid vinyl, or a vinyl chloride is raised. These monomers may use together and use one sort or two sorts or more.

[0023] Next, how to graft-ize a vinyl monomer further by making the peroxy group in vinyl polymer into a polymerization initiator is explained using the non-subtlety particle which was obtained by the aforementioned approach and which has peroxy group content vinyl polymer as a graft chain.

[0024] In this graft-ized reaction, once isolating the particle by which peroxy group content vinyl polymer was graft-ized from the inside of said polymerization system, it may be used, and while it had made it exist in said polymerization system, it may be continued and used. Moreover, it is appropriate to carry out in the good solvent to the peroxy group content vinyl polymer on the front face of a particle and the graft-ized polymer. Especially the preparation conditions of a particle and a vinyl monomer that peroxy group content vinyl polymer was graft-ized do not receive constraint, but \*\*\*\* setting out is carried out by the object.

[0025] As for a graft-ized reaction, it is desirable to carry out above 90 degrees C from the point of a graft efficiency side and profitability, and it is still more suitable for it to carry out in the range which is 100-130 degrees C. The temperature of less than 90 degrees C shows the inclination for a reaction to take long duration and for graft efficiency to also fall. Moreover, even if it exceeds 130 degrees C, the inclination for graft efficiency to fall is shown.

[0026] The vinyl monomer used at a graft-ized reaction does not have definition, and is broadly chosen by the object. For example, various kinds of above vinyl monomers can be used. Moreover, when the polymerization invert ratio of the graft-ized reaction time of peroxy group content vinyl polymer is not not much high, temperature up can be carried out to 90 degrees C or more, without isolating a residual vinyl monomer, and a polymerization can also be continued as it is. In this case, to the vinyl monomer 100 weight section, although the vinyl monomer of the above-izing 1 and 2 will also be used for a polymerization reaction, if \*\* 1 or the compound of 2 is below 30 weight sections, evil will not arise substantially. Furthermore, it is also a desirable approach that carry out temperature up of the target vinyl monomer to 90 degrees C or more, and it carries out a polymerization to them after adding in a polymerization system.

[0027] Measurement of the graft efficiency of the graft-ized reaction time of this invention and the rate of a graft is possible by the well-known approach. For example, centrifugal separation actuation is performed until the graft-ized non-subtlety particle separates the reactant or reaction solution of the specified quantity thoroughly after dilution adjustment by the good solvent of the vinyl polymer used for the graft-ized reaction as indicated by the 22nd volume of a polymer journal, and 827 pages (1990). Subsequently, the taken-out graft-ized non-subtlety particle can be dried and it can ask by performing a Soxhlet extraction further.

[0028]

[Function] A peroxy group or azo is introduced into the front face of a non-subtlety particle according to a conventional method, and the radical polymerization of the specific vinyl monomer which has the peroxy carbonate radical shown by above-mentioned \*\* 1 or above-mentioned \*\* 2, and this and the vinyl monomer which has copolymeric is carried out to it at the low polymerization temperature of 90 degrees C or less by making the peroxy group or azo of this non-subtlety particle front face into a polymerization initiator. And the vinyl polymer which has a peroxy carbonate radical in a side chain is graft-ized by the inorganic particle front face.

[0029] Since this polymerization reaction is performed at low temperature 90 degrees C or less, decomposition of the vinyl monomer which has a peroxy carbonate radical is controlled, and the peroxy carbonate radical used as the polymerization initiator of a next step story remains efficiently. Moreover, this polymerization is performed easily and smoothly by the radical polymerization.

[0030] Next, the radical polymerization of the vinyl monomer is carried out at the temperature exceeding 90 degrees C by making into a polymerization initiator the peroxy carbonate radical contained to the graft chain of a non-subtlety particle front face. And the graft of the vinyl polymer is carried out to a non-subtlety particle front face, and graft-ized vinyl polymer is manufactured. In this polymerization reaction, graft-ization is efficiently performed using the peroxy carbonate radical contained to the graft chain of a non-subtlety particle front face.

[0031]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention concretely. The code of the vinyl monomer which has the peroxy carbonate radical used in each example, the code of a vinyl monomer used for the polymerization, and the property of the non-subtlety particle used for the graft-ized reaction are shown below. In addition, in each example, % expresses weight % and the section expresses the weight section. MEC:t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate AEC:t-butylperoxy — AKURIROIROKISHI ethyl carbonate AC:t-butylperoxy allyl carbonate MMA:methyl-methacrylate St: — styrene AN:acrylonitrile DMAAm:dimethyl acrylamide VAc:vinyl acetate silica: — mean-particle-diameter =16nm, and specific-surface-area =200m<sup>2</sup> / g, and OH radical =1.37 mmol/g (product made from Japanese Aerosil, Inc. Aerosil 200) Titanium oxide: Mean-particle-diameter =120nm, and specific-surface-area =90-150m<sup>2</sup> / g, OH radical =0.77 mmol/g (Titan Kogyo K STTmade from K.- 30)

Ferrite: Specific-surface-area =110m<sup>2</sup> / [ the mean particle diameter of 15nm, and ] g, OH radical =0.50 mmol/g (Ultrafine[ by Sumitomo Cement Co., Ltd. ] nickelzinc ferrite)

(Example 1 of reference) Azo was introduced into the front face according to the approach a polymer journal, the 22nd volume, and given in 827 page (1990), using a silica, titanium oxide, and a ferrite as a non-subtlety particle. The reaction was advanced as follows.

[0032] The 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane 5 section, said each inorganic particle 10 section, and the toluene 95 section were taught to the reactor equipped with the thermometer, the agitator, and the reflux condenser, and it heated at 110 degrees C, and stirred at this temperature for 8 hours. The inorganic particle after a reaction was taken out, the Soxhlet extraction using a methanol was performed, the unreacted object was removed, and the non-subtlety particle into which the glycidoxy radical was introduced was obtained.

[0033] Next, the said non-subtlety particle 9 section, 4, and 4'-azobis (4-cyano pentanoic acid) 1.5 section, the alpha-picoline 0.2 section, and the DMSO150 section were taught to said reactor, and the reaction was performed at 50 degrees C for 5 hours. The methanol washed each inorganic particle after the reaction, and the non-subtlety particle which carried out reduced pressure drying at 25 more degrees C, and introduced azo was obtained.

[0034] The amount of installation of azo was computed from the nitrogen volume by elemental analysis about each inorganic particle. Consequently, the amount of azoes on the front face of a silica was [ the amount of azoes on 0.05 mmol/g and the front face of a ferrite of the amount of azoes on 0.07 mmol/g and the front face of titanium oxide ] 0.03 mmol/g.

[0035] Hereafter, the azo content inorganic particle obtained with the above is called an azo silica, azo titanium oxide, and an azo ferrite, respectively.

(Example 1)

(1) The reactor equipped with the graft-ized reaction temperature meter, agitator, and reflux condenser of peroxy group content vinyl polymer was heated at 80 degrees C, blowing nitrogen gas, the mixed solution which consists of the azo silica 5 section, the St16 section, the MEC4 section, and the toluene 25 section was prepared, and the radical polymerization was performed for 10 hours. As a result of measuring the amount of residual St, and the amount of MEC(s) by gas chromatogram (henceforth GC), the polymerization invert ratio was 45%.

[0036] The toluene 150 section was added and diluted to reaction \*\*\*\* after cooling. Diluted solution was moved to the centrifuge tube, and by 12000rpm and centrifugal separation actuation of 1 hour, the silica by which the polymer was graft-ized was settled thoroughly and taken out. Then, the silica was supplied in the toluene 200 section, it was immersed at 50 degrees C for 3 hours, and unreacted vinyl polymer and an unreacted monomer were removed. After repeating this actuation twice, reduced pressure drying was carried out at 25 degrees C, and it asked for the rate of a graft by the degree type.

[0037] Rate =(non-subtlety particle weight before non-subtlety particle weight-reaction after reaction)/(non-subtlety particle weight before reaction) xof graft 100, consequently the rate of a graft were 32%.

(2) The graft-ized silica 5 section obtained above (1), the St20 section, and the toluene 25 section were taught to the same reactor as the secondary graft-ized reaction above (1) of the vinyl monomer from graft-ized vinyl polymer, and the radical polymerization reaction was performed at 110 degrees C for 10 hours.

[0038] After reaction termination, when asked for the rate of a graft by the same approach as the above (1), it was shown that it is 45%. From this result, it asked for the graft efficiency of the vinyl polymer on the basis of an azo

silica (silica before the graft-ized reaction of (1)) according to the degree type.

[0039] It was shown that graft efficiency = (weight of azo silica after weight-reaction of azo silica before reaction) / (weight of azo silica before reaction) x 100, consequently graft efficiency are dramatically as good as 91%.

(Example 2) After termination of the same reaction as (1) of an example 1, temperature up was succeedingly carried out to 110 degrees C, and the radical polymerization reaction was continued for further 10 hours. The polymerization invert ratio of St was 96%.

[0040] When graft efficiency was computed by the same approach as an example 1, the good value of 78% was acquired.

(Example 1 of a comparison) The azo silica 5 section, the St20 section, and the toluene 25 section were taught to the same reactor as an example 1, it performed at 80 degrees C and the polymerization reaction was performed at 110 more degrees C for 10 hours for 10 hours. The polymerization invert ratio of St was 49%.

[0041] The graft efficiency for which it asked by the same approach as an example 1 was 38%.

(Example 2 of a comparison) Except [ all ] having changed the polymerization temperature of 110 degrees C of the 2nd step in an example 2 into 87 degrees C, the polymerization was performed on the same conditions as an example 2. Consequently, graft efficiency was 42%.

[0042] As mentioned above, the graft efficiency excellent in examples 1 and 2 was attained by easy actuation. On the other hand, graft efficiency fell to the degree of pole in the case (example 1 of a comparison) of the conventional method which does not use the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2, or the case (example 2 of a comparison) where this invention 90 degrees C or less has the polymerization temperature of the 2nd step out of range.

(Example 3)

(1) It heated at 75 degrees C, blowing nitrogen gas into the reactor used in the graft-ized reaction example 1 of peroxy group content vinyl polymer, the mixed solution which consists of the azo ferrite 5 section, the VAc35 section, the AC5 section, and the ethyl-acetate 75 section was prepared, and the radical polymerization was performed for 8 hours. The polymerization invert ratio was 70%.

[0043] Subsequently, it asked for graft efficiency by the same approach as an example 1 except having used ethyl acetate for the change of the toluene of an example 1. Consequently, it was shown that graft efficiency is 28%.

(2) The graft-ized ferrite 5 section obtained with the secondary graft-ized reaction above (1) of the vinyl monomer from graft-ized vinyl polymer, the MMA20 section, and the ethyl-acetate 25 section were taught into the autoclave, and the radical polymerization reaction was performed at 120 degrees C for 5 hours.

[0044] After reaction termination, when asked for the rate of a graft by the same approach as the above (1), it was shown that it is 41%. From this result, it was shown that the graft efficiency of the vinyl polymer on the basis of an azo ferrite (ferrite before the graft-ized reaction of (1)) is dramatically as good as 79%.

(Example 3 of a comparison) The mixed solution which becomes the same reactor as an example 1 from the azo ferrite 5 section, the VAc40 section, and the ethyl-acetate 75 section was prepared, and the polymerization was performed for 15 hours. The polymerization invert ratio was 75%.

[0045] Subsequently, it asked for graft efficiency by the same approach as an example 1 except having used ethyl acetate instead of the toluene of an example 1. Consequently, it was shown that graft efficiency is 30%.

[0046] As mentioned above, in the case of the conventional method which does not use the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2 to good graft efficiency having been attained in the example 3 (example 3 of a comparison), graft efficiency was low.

(Examples 4-7, examples 4-6 of a comparison) The class shown in the following tables 1 and 2, the azo inorganic particle of an amount and the vinyl polymer which has a peroxy carbonate radical, and various vinyl monomers were taught into methyl cellosolve, and the graft-ized reaction was performed. Polymerization conditions and a polymerization result are collectively shown in tables 1 and 2. In addition, graft efficiency was measured by the same approach as an example 1 using the solvent used for the polymerization.

[0047]

[A table 1]

実施例又は比較例		実施例 4	比較例 4	実施例 5	比較例 5
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	5.0	5.0	—	—
	アゾフェライト	—	—	5.0	5.0
	アゾシリカ	—	—	—	—
	M E C	—	—	—	—
	A E C	3.0	—	2.0	—
	メチルセロソルブ	45.0	45.0	45.0	45.0
	S t	19.5	21.7	—	—
	A N	7.5	8.3	—	—
	MMA	—	—	28.0	30.0
	DMA A m	—	—	—	—
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×10 —	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		98	41	102	44

[0048]

[A table 2]

実施例又は比較例		実施例 6	実施例 7	比較例 6
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	—	—	—
	アゾフェライト	—	—	—
	アゾシリカ	5.0	5.0	5.0
	M E C	4.0	4.0	—
	A E C	—	—	—
	メチルセロソルブ	95.0	95.0	95.0
	S t	—	—	—
	A N	—	—	—
	MMA	23.0	—	—
	DMA A m	23.0	46.0	50.0
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		114	108	48

[0049] The graft efficiency excellent in examples 4-7 was obtained from the result of a table 1 and a table 2. On the other hand, graft efficiency was low when not using the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2 (examples 4-6 of a comparison).

[0050]



[Effect of the Invention] Since a polymerization is performed by the radical polymerization method while being able to raise the graft efficiency of the vinyl polymer to a non-subtlety particle front face according to this invention since a polymerization is gradually performed at predetermined polymerization temperature using the vinyl monomer of specific structure which has a peroxy carbonate radical as explained in full detail above, control of a polymerization reaction is easy and does so the outstanding effectiveness that there is little constraint of vinyl polymer.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295052

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C08F292/00	MCQ	7142-4J
4/32	MET	7167-4C
291/00	MPZ	7142-4J

審査請求 未請求 請求項の数1 (全8頁)

(21) 出願番号	特願平4-104917	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月23日	(72) 発明者	坪川 紀夫 新潟県新潟市五十嵐2の町8050番地
		(72) 発明者	押部 義宏 愛知県知多郡武豊町字鹿子田7番地
		(72) 発明者	大村 博 愛知県知多郡武豊町字六貫山5丁目3番地 1号
		(74) 代理人	弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 グラフト化ビニルポリマーの製造方法

(57) 【要約】

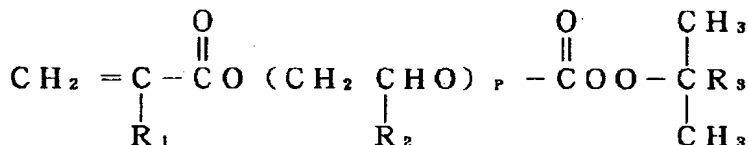
【目的】 無機微粒子へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合反応の制御が容易で、重合反応に用いるビニルモノマーの制約が少ないグラフト化ビニルポリマーの製造方法を提供する。

【構成】 無機微粒子の表面に常法により導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、ペルオキシカーボネート基を有する特定構造のビニルモノマーと、これと共重合性を有するビニルモノマーとが90℃以下の重合温度で共重合され、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーが無機粒子表面にグラフト重合される。次に、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として、90℃を越える温度でビニルモノマーが重合され、無機微粒子表面にビニルポリマーがグラフトされることにより、グラフト化ビニルポリマーが製造される。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機微粒子の表面に導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、下記化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーと同ビニルモノマーに対し共重合性を有するビニルモノマーとを90℃以下の温度でラジカル重合して、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマ

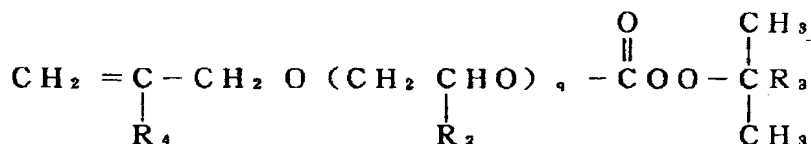


式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_3$  は炭素数1～5のアルキル基を示す。 $p$ は1又は2である。

2  
一を前記無機微粒子の表面にグラフト重合し、さらに90℃を越える温度で当該無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として目的とするビニルモノマーをラジカル重合することを特徴とするグラフト化ビニルポリマーの製造方法。

## 【化1】

## 【化2】



式中、 $\text{R}_2$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_3$  は炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}_4$  は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。 $q$ は0、1又は2である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子材料の改質材、高分子材料との複合材、さらには磁性付与材や磁性流体等として利用される無機微粒子について、その表面に種々のビニルポリマーを効率良くグラフト化できるグラフト化ビニルポリマーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】各種無機微粒子を磁性付与材として利用する場合や、高分子材料の改質材、高分子材料との複合材として利用する場合、無機微粒子が有機溶剤や各種の有機材料、各種高分子材料中でより均一に分散することが求められる。この分散性を向上させるには、無機微粒子間に働く結合力を小さくするか、あるいは分散媒との親和性を良くする必要がある。

【0003】この手段として、無機微粒子表面に分散媒と親和性の良いポリマー鎖をグラフトすることが有効な方法である。例えばポリマージャーナル、第22巻、827頁(1990)に記載されているように、ペルオキシ基又はアゾ基を無機微粒子の表面に導入し、このラジカル重合開始基を利用してビニルポリマーをグラフト重合することが知られている。

【0004】また、高分子学会予稿集、第40巻、1686頁(1991)に記載されるように、ペンダントに $\text{COOK}$ 基や $\text{CO}^+ \text{ClO}_4^-$ 基を持つポリマーを無機微粒子表面にグラフトしておき、さらにこのグラフト鎖を足場として $\text{COOK}$ 基を重合開始基としてアニオン重合するか、あるいは $\text{CO}^+ \text{ClO}_4^-$ 基を重合開始基と

してカチオン重合をすることにより、無機微粒子表面へのポリマーのグラフト量を増加させて無機微粒子の分散性を向上させることが検討されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の方法は、目的とする用途によってポリマーのグラフト量が不足して十分な分散性が発現できない場合もあり、ビニルポリマーのグラフト効率をさらに向上させることが求められていた。

【0006】また、後者の方法は、ポリマーのグラフト量を増加させる方法として有用な反面、カチオン重合法あるいはアニオン重合法によるため、 $\text{pH}$ 、濃度、温度などの反応条件の調整が複雑で、反応の制御が煩雑であったり、重合可能なモノマーが制約を受けるという問題があった。

【0007】本発明はこれら従来の問題に着目してなされたものであって、その目的は無機微粒子へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合反応の制御が容易で、重合反応に用いるビニルモノマーの制約が少ないグラフト化ビニルポリマーの製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のグラフト化ビニルポリマーの製造方法では、無機微粒子の表面に導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、前記化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーと同ビニルモノマーに対し共重合性を有するビニルモノマーとを90℃以下の温度でラジカル重合して、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーを前記無機微粒子の表面にグラフト重合し、さらに90℃を越え

る温度で当該無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として目的とするビニルモノマーをラジカル重合することを特徴としている。

【0009】次に、本発明の各構成要件について詳細に説明する。まず、本発明で使用される無機微粒子について説明する。この無機微粒子はその表面に、重合開始基であるペルオキシ基又はアゾ基を導入できる反応性基を有する限り特に限定されない。例えば、シリカ、酸化チタン、フェライト類、カーボンブラック等が対象とな

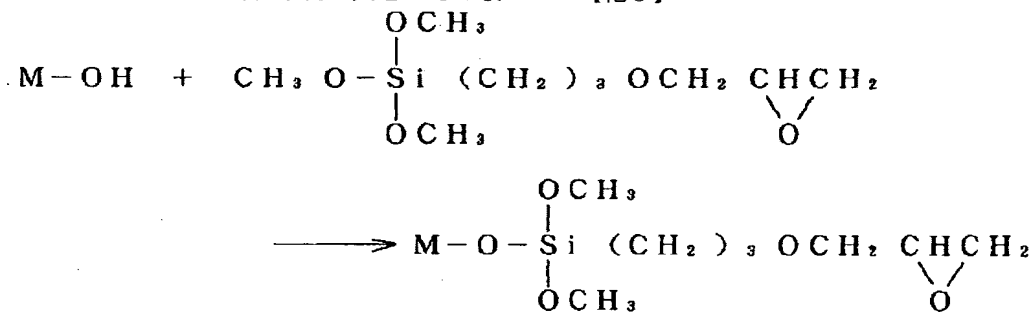
10

で幅広く対象とされる。

【0010】次に、この無機微粒子表面にペルオキシ基含有ビニルポリマーをグラフト共重合する方法について説明する。無機微粒子表面へのペルオキシ基又はアゾ基の導入については、公知の方法に従って行われる。例えば、ポリマージャーナル、第22巻、827頁(1990)に記載される方法によって、アゾ基をシリカ、酸化チタン、フェライト等の表面に導入できる。すなわち、無機微粒子表面に存在するOH基を反応点とし、下記の化3及び化4に示した反応式に従って導入される。

【0011】

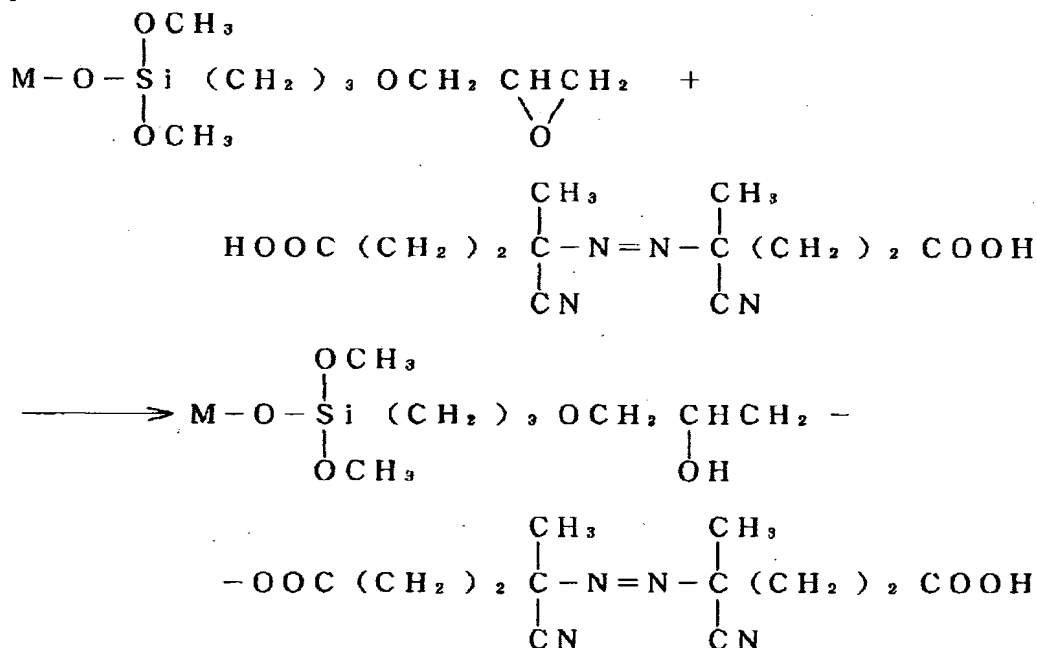
【化3】



【0012】但し、Mは無機微粒子を表す。

【化4】

【0013】



【0014】次に、無機微粒子表面へのペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応によるグラフト化ビニルポリマーの製造方法について説明する。グラフト化ビニルポリマーは、前記のような方法で準備した、表面にペルオキシ基又はアゾ基を有する無機微粒子の存在下で、当該ペルオキシ基又はアゾ基を重合開始源とする条件下で、目的とするビニルポリマーを構成し、かつ化1又は2で示される化合物と、これと共重合性を有するビ

ニルモノマーとのラジカル共重合反応によって合成される。化1、2の化合物の配合割合は、共重合性のビニルモノマー100重量部に対し、1~100重量部が好ましい。1重量部未満では、次段階で行なうビニルポリマーのグラフト化反応において、グラフト効率の向上が良好とは言えないため好ましくない。100重量部を越えてもビニルポリマーのグラフト効率は一定値以上の改善は見られず、製造コストが上昇する問題があり好ましく

50

ない。

【0015】前記化1又は化2で示されるビニルモノマーとしては、0.02mol/l濃度のクメン中で熱分解により求めた10時間半減期温度が100~105℃、活性化エネルギーが32~35kcal/molの範囲にあるものが好適である。ビニルポリマーに導入されたペルオキシカーボネート基の熱分解を抑制するために、90℃以下の温度で重合することが必要である。重合時間は、重合温度が80~90℃の場合は12時間以内、80℃未満の場合は15時間以内とすることがペル

オキシカーボネート基の熱分解を抑制するため及び経済性のために好ましい。

【0016】本発明に用いられる重合方法としては、従来公知の溶液重合法、塊状重合法等が採用される。特に、グラフト化するペルオキシ基含有ビニルポリマーの良溶剤中又は当該ビニルポリマーを溶解するビニルモノマー中で重合することが好ましい。

【0017】本発明において化1で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーとしては、 $t$ -ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、 $t$ -アミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、 $t$ -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、 $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、 $t$ -アミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、 $t$ -ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、 $t$ -ブチルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、 $t$ -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、 $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、 $t$ -ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート等があげられる。

【0018】また、化2で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーとしては、 $t$ -ブチルペルオキシアリルカーボネート、 $t$ -アミルペルオキシアリルカーボネート、 $t$ -ヘキシルペルオキシアリルカーボネート、 $t$ -ブチルペルオキシメタリルカーボネート、 $t$ -アミルペルオキシメタリルカーボネート、 $t$ -ヘキシルペルオキシメタリルカーボネート等があげられる。

【0019】上記化1又は化2で示されるビニルモノマーのうち、 $t$ -ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、 $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、 $t$ -ブチルペルオキシアリルカーボネート、 $t$ -ブチルペルオキシメタリルカーボネートが好適に使用される。

【0020】本発明で使用される共重合性のビニルモノマーは、前記化1又は化2の化合物と共重合性があればよく、グラフト化無機微粒子が利用される用途に応じて適宜選択される。すなわち、水溶性ポリマーを形成する

親水性ビニルモノマーから、疎水性ポリマーを形成する疎水性ビニルモノマーまで幅広く選択される。

【0021】例えば、化1のビニルモノマーと共重合性を有するビニルモノマーとしては、アクリル酸メチル及び/又はメタクリル酸メチル〔以下(メタ)アクリル酸メチルと総称する。以下同様〕、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸- $n$ -プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸- $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸- $t$ -ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステルのような(メタ)アクリル酸のヒドロキシエステル、(メタ)アクリル酸トリエチレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコールエステルのような(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのエステル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル型モノマー、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアミド基含有ビニル系モノマー、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等があげられる。これらのビニルモノマーは単独で使用しても良く、また2種以上を共重合成分として併用しても良い。

【0022】また、化2のビニルモノマーと共重合性を有するビニルモノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステルや塩化ビニルのような非共役型ビニルモノマーがあげられる。これらモノマーは、1種又は2種以上を併用して使用しても良い。

【0023】次に、前記の方法で得た、グラフト鎖としてペルオキシ基含有ビニルポリマーを有する無機微粒子を用い、ビニルポリマー中のペルオキシ基を重合開始剤としてさらにビニルモノマーをグラフト化する方法を説明する。

【0024】このグラフト化反応において、ペルオキシ基含有ビニルポリマーがグラフト化された微粒子は、前記重合系内から一旦単離した後用いてもよく、前記重合系内に存在させたまま継続して使用しても良い。また、微粒子表面のペルオキシ基含有ビニルポリマーとグラフト化するポリマーとに対する良溶剤中に行なうことが適切である。ペルオキシ基含有ビニルポリマーがグラフト

化された微粒子とビニルモノマーの仕込み条件は特に制約を受けず、目的により適宜設定される。

【0025】グラフト化反応は、グラフト効率面、経済性の点から、90℃以上で行なうことが好ましく、100～130℃の範囲で行なうのがさらに好適である。90℃未満の温度では、反応に長時間を要し、またグラフト効率も低下する傾向を示す。また、130℃を越えてもグラフト効率が低下する傾向を示す。

【0026】グラフト化反応で使用されるビニルモノマーは限定がなく、目的により幅広く選択される。例えば、前記のような各種のビニルモノマーが使用できる。また、ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応時の重合転化率があり高くない場合、残存ビニルモノマーを単離せずに90℃以上に昇温してそのまま重合を継続することもできる。この場合、前記化1、2のビニルモノマーも重合反応に使用されることになるが、ビニルモノマー100重量部に対し化1又は2の化合物が30重量部以下であれば実質的に弊害が生じない。さらに、目的とするビニルモノマーを重合系内に追加後、90℃以上に昇温して重合することも好ましい方法である。

【0027】本発明のグラフト化反応時のグラフト効率、グラフト率は、公知の方法で測定ができる。例えば、ポリマージャーナル第22巻、827頁(1990)に記載されているように、所定量の反応物又は反応溶液を、グラフト化反応に使用したビニルポリマーの良溶剤で希釈調整後、グラフト化された無機微粒子が完全に分離するまで遠心分離操作を行う。次いで、取り出したグラフト化無機微粒子を乾燥し、さらにソックスレー抽出を行なうことで求めることができる。

【0028】

【作用】無機微粒子の表面には、常法に従ってペルオキシ基又はアゾ基が導入され、この無機微粒子表面のペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、前述の化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有する特定のビニルモノマーと、これと共重合性を有するビニルモノマーとが90℃以下の低い重合温度でラジカル重合される。そして、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーが無機粒子表面にグラフト化される。

【0029】この重合反応は90℃以下の低温で行われるため、ペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーの分解が抑制され、次段階の重合開始剤となるペルオキシカーボネート基が効率良く残存する。また、この重合はラジカル重合により容易かつ円滑に行われる。

【0030】次に、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として、90℃を越える温度でビニルモノマーがラジカル重合される。そして、無機微粒子表面にビニルポリマーがグラフトされ、グラフト化ビニルポリマーが製造される。こ

の重合反応においては、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を利用してグラフト化が効率良く行われる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。各例において用いたペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーの略号、重合に用いたビニルモノマーの略号、グラフト化反応に用いた無機微粒子の特性を以下に示す。なお、各例において、%は重量%、部は重量部を表す。

MEC: t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート

AEC: t-ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート

AC: t-ブチルペルオキシアリルカーボネート

MMA: メタクリル酸メチル

St: スチレン

AN: アクリロニトリル

DMAAm: ジメチルアクリルアミド

VAc: 酢酸ビニル

シリカ: 平均粒子径=16nm、比表面積=200m<sup>2</sup>/g、OH基=1.37mmol/g (日本エアロジル株式会社製 Aerosil 200)

酸化チタン: 平均粒子径=120nm、比表面積=90~150m<sup>2</sup>/g、OH基=0.77mmol/g (チタン工業K. K. 製STT-30)

フェライト: 平均粒子径15nm、比表面積=110m<sup>2</sup>/g、OH基=0.50mmol/g (住友セメント株式会社製 Ultrafine nickelzinc ferrite)

(参考例1) ポリマージャーナル、第22巻、827頁(1990)記載の方法に従って、無機微粒子としてシリカ、酸化チタン、フェライトを用い、その表面にアゾ基を導入した。反応は次のように進めた。

【0032】温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた反応器に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部、前記各無機微粒子10部、トルエン95部を仕込み、110℃に加熱して同温度で8時間攪拌した。反応後無機微粒子を取り出してメタノールを用いたソックスレー抽出を行なって未反応物を除去し、グリシドキシ基の導入された無機微粒子を得た。

【0033】次に、前記無機微粒子9部、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)1.5部、α-ピコリン0.2部、DMSO150部を前記反応器に仕込み、50℃にて5時間反応を行なった。反応後、各無機微粒子をメタノールで洗浄し、さらに25℃で減圧乾燥してアゾ基を導入した無機微粒子を得た。

【0034】アゾ基の導入量は、各無機微粒子について元素分析による窒素量から算出した。その結果、シリカ表面のアゾ基量は0.07mmol/g、酸化チタン表

面のアゾ基量は0.05mmol/g、フェライト表面のアゾ基量は0.03mmol/gであった。

【0035】以下、前記で得たアゾ基含有無機微粒子をそれぞれ、アゾシリカ、アゾ酸化チタン、アゾフェライトと称する。

(実施例1)

(1) ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた反応器を、窒素ガスを吹き込みながら80℃に加熱し、アゾシリカ5部、St16部、MEC4部、トルエン25部からなる混合溶液を仕込んで10時間ラジカル重合を行なった。ガスクロマトグラム(以下、GCという)で残存St量、MEC量を測定した結果、重合転化率は45%であった。

【0036】冷却後、反応溶液にトルエン150部を加えて希釈した。希釈溶液を遠心分離管に移し、1200rpm、1時間の遠心分離操作により、ポリマーのグラフト化されたシリカを完全に沈殿させて取り出した。その後、トルエン200部中にシリカを投入し50℃にて3時間浸漬して未反応のビニルポリマー及びモノマーを除去した。この操作を2回繰り返した後25℃で減圧乾燥し、次式によりグラフト率を求めた。

【0037】 $\text{グラフト率} = (\text{反応後の無機微粒子重量} - \text{反応前の無機微粒子重量}) / (\text{反応前の無機微粒子重量}) \times 100$

この結果、グラフト率は32%であった。

(2) グラフト化ビニルポリマーからのビニルモノマーの2次グラフト化反応前記(1)と同じ反応装置に、前記(1)で得たグラフト化シリカ5部、St20部、トルエン25部を仕込んで110℃で10時間ラジカル重合反応を行なった。

【0038】反応終了後、前記(1)と同じ方法によりグラフト率を求めたところ45%であることが示された。この結果から、アゾシリカ((1)のグラフト化反応前のシリカ)を基準にしたビニルポリマーのグラフト効率を次式に従って求めた。

【0039】 $\text{グラフト効率} = (\text{反応前のアゾシリカの重量} - \text{反応後のアゾシリカの重量}) / (\text{反応前のアゾシリカの重量}) \times 100$

その結果、グラフト効率は、91%と非常に良好であることが示された。

(実施例2) 実施例1の(1)と同じ反応の終了後、引き続き110℃に昇温しさらに10時間ラジカル重合反応を継続した。Stの重合転化率は96%であった。

【0040】実施例1と同じ方法によりグラフト効率を算出したところ、78%という良好な値が得られた。

(比較例1) 実施例1と同じ反応装置に、アゾシリカ5部、St20部、トルエン25部を仕込んで80℃にて10時間、さらに110℃で10時間重合反応を行な

た。Stの重合転化率は49%であった。

【0041】実施例1と同じ方法により求めたグラフト効率は38%であった。

(比較例2) 実施例2における第2段の重合温度110℃を87℃に変えた以外は、全て実施例2と同じ条件で重合を行なった。この結果、グラフト効率は42%であった。

【0042】上記のように、実施例1、2では優れたグラフト効率が容易な操作により達成された。これに対し、前記化1又は2のビニルモノマーを用いない従来法の場合(比較例1)や第2段の重合温度が90℃以下の本発明の範囲外の場合(比較例2)では、グラフト効率は極度に低下した。

(実施例3)

(1) ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応

実施例1で使用した反応器に窒素ガスを吹き込みながら75℃に加熱し、アゾフェライト5部、VAc35部、AC5部、酢酸エチル75部からなる混合溶液を仕込んで8時間ラジカル重合を行なった。重合転化率は70%であった。

【0043】次いで、実施例1のトルエンの代わりに酢酸エチルを使用した以外は、実施例1と同様の方法によりグラフト効率を求めた。その結果、グラフト効率は28%であることが示された。

(2) グラフト化ビニルポリマーからのビニルモノマーの2次グラフト化反応

前記(1)で得たグラフト化フェライト5部、MMA20部、酢酸エチル25部をオートクレーブ中に仕込んで120℃で5時間ラジカル重合反応を行なった。

【0044】反応終了後、前記(1)と同じ方法によりグラフト率を求めたところ41%であることが示された。この結果から、アゾフェライト((1)のグラフト化反応前のフェライト)を基準にしたビニルポリマーのグラフト効率は、79%と非常に良好であることが示された。

(比較例3) 実施例1と同じ反応装置に、アゾフェライト5部、VAc40部、酢酸エチル75部からなる混合溶液を仕込んで15時間重合を行なった。重合転化率は75%であった。

【0045】次いで、実施例1のトルエンの代わりに酢酸エチルを使用した以外は、実施例1と同じ方法によりグラフト効率を求めた。その結果、グラフト効率は30%であることが示された。

【0046】上記のように、実施例3では良好なグラフト効率が達成されたのに対し、前記化1又は2のビニルモノマーを用いない従来法の場合(比較例3)、グラフト効率は低いものであった。

(実施例4~7、比較例4~6) 下記表1、2に示す種類と量のアゾ無機微粒子、ペルオキシカーボネート基を

有するビニルポリマー、各種ビニルモノマーをメチルセロソルブ中に仕込みグラフト化反応を行なった。重合条件、重合結果を表1、2に併せて示す。尚、グラフト効率は重合に使用した溶剤を用い、実施例1と同様の方法

で測定した。

【0047】

【表1】

実施例又は比較例		実施例 4	比較例 4	実施例 5	比較例 5
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	5.0	5.0	—	—
	アゾフェライト	—	—	5.0	5.0
	アゾシリカ	—	—	—	—
	M E C	—	—	—	—
	A E C	3.0	—	2.0	—
	メチルセロソルブ	45.0	45.0	45.0	45.0
	S t	19.5	21.7	—	—
	A N	7.5	8.3	—	—
	M M A	—	—	28.0	30.0
	D M A A m	—	—	—	—
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×10 —	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		98	41	102	44

【0048】

【表2】



実施例又は比較例		実施例 6	実施例 7	比較例 6
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	—	—	—
	アゾフェライト	—	—	—
	アゾシリカ	5.0	5.0	5.0
	M E C	4.0	4.0	—
	A E C	—	—	—
	メチルセロソルブ	95.0	95.0	95.0
	S t	—	—	—
	A N	—	—	—
	M M A	23.0	—	—
	D M A A m	23.0	46.0	50.0
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		114	108	48

【0049】表1及び表2の結果から、実施例4～7では優れたグラフト効率を得られた。一方、前記化1又は2のビニルモノマーを用いない場合（比較例4～6）、グラフト効率は低いものであった。

【0050】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、ペルオキシカーボネート基を有する特定構造のビニルモノ

マーを用い、所定の重合温度で段階的に重合を行うことから、無機微粒子表面へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合をラジカル重合法により行うことから、重合反応の制御が容易で、ビニルポリマーの制約が少ないという優れた効果を奏する。